

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
11 **DE 3539727 A1**

51 Int. Cl. 4:  
**C09B 67/54**  
C 09 B 67/44  
B 01 D 13/00  
C 09 D 11/16

21 Aktenzeichen: P 35 39 727.6  
22 Anmeldetag: 8. 11. 85  
43 Offenlegungstag: 7. 5. 86

Behördeneigentlich

DE 3539727 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
08.11.84 JP P 234211/84 08.11.84 JP P 234212/84

71 Anmelder:  
Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;  
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann,  
H., Dipl.-Ing.; Grams, K., Dipl.-Ing.; Struif, B.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:  
Eida, Tsuyoshi, Yokohama, Kanagawa, JP; Shioya,  
Makoto, Tokio/Tokyo, JP; Kobayashi, Masatsune,  
Yokohama, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt


54 Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung und zum Herstellen einer Tinte

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung, bei dem ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst wird und die erhaltene Farbstofflösung dann mit einer Membran A, die Poren mit Durchmessern aufweist, die kleiner sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, und mit einer Membran B, die Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die Durchmesser der kolloidalen Substanzen, die in der Farbstofflösung als Verunreinigungen vorhanden sind, behandelt wird, und ein Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung, bei dem ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst wird und die erhaltene Farbstofflösung dann durch ein Filter, das Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die Durchmesser der kolloidalen Substanzen, die in der Farbstofflösung als Verunreinigungen vorhanden sind, filtriert wird. Ferner wird ein Verfahren zum Herstellen einer Tinte nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung bereitgestellt.

DE 3539727 A1

**TIEDTKE - BÜHLING - KINNE - GRUPE**  
**PELLMANN - GRAMS - STRUIF**

3539727

Patentanwälte und  
Vertr. ter beim EPA   
Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
Dipl.-Chem. G. Bühling  
Dipl.-Ing. R. Kinne  
Dipl.-Ing. P. Grupe  
Dipl.-Ing. B. Pellmann  
Dipl.-Ing. K. Grams  
Dipl.-Chem. Dr. B. Struif

Bavariaring 4, Postfach 20  
8000 München 2  
Tel.: 089 - 53 96 53  
Telex: 5-24 845 tipat  
Telecopier: 0 89 - 537377  
cable: Germaniapatent Mü

8. November 1985  
DE 5288

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst wird und daß die erhaltene Farbstofflösung dann mit einer Membran A, die Poren mit Durchmessern aufweist, die kleiner sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, und mit einer Membran B, die Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die Durchmesser der kolloidalen Substanzen, die in der Farbstofflösung als Verunreinigungen vorhanden sind, behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Porendurchmesser der Membran A nahe bei dem Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Porendurchmesser der Membran B nahe bei dem Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs liegt.

- 1 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstofflösung zuerst mit der Membran A und dann mit der Membran B behandelt wird.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstofflösung zuerst mit der Membran B und dann mit der Membran A behandelt wird.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Membranen A und B unabhängig voneinander jeweils um eine Präzisionsfiltermembran, eine Ultrafiltermembran oder eine Membran für umgekehrte Osmose handelt.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Wasser ist.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein gemischtes Lösungsmittel ist, das Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthält.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% in dem Lösungsmittel gelöst wird.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die behandelte Farbstofflösung 2 Gew.-% oder weniger anorganische Substanzen, bezogen auf den pulverförmigen Farbstoff, enthält.
- 35 12. Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst wird und daß die erhaltene Farbstofflösung dann durch ein Filter, das Poren mit Durchmessern aufweist, die

1 größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assozi-  
ierten Moleküle des Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die  
Durchmesser der kolloidalen Substanzen, die in der Farb-  
stofflösung als Verunreinigungen vorhanden sind, filtriert  
5 wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Filter einen mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis  
0,5  $\mu\text{m}$  hat.

10 14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Filter eine Präzisionsfiltermembran, eine Ultrafilter-  
membran oder eine Membran für umgekehrte Osmose ist.

15 15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff ist.

16. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Lösungsmittel Wasser ist.

20 17. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Lösungsmittel ein gemischtes Lösungsmittel ist, das  
Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel  
enthält.

25 18. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% in dem  
Lösungsmittel gelöst wird.

30 19. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
die filtrierte Farbstofflösung 1000 Teile oder weniger  
kolloidale Substanzen pro 1000.000 Teile des pulverförmigen  
Farbstoffs enthält.

35 20. Verfahren zum Herstellen einer Tinte, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst  
wird, daß die erhaltene Farbstofflösung mit einer Membran

- 1 A, die Poren mit Durchmessern aufweist, die kleiner sind  
als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle  
des Farbstoffs, und mit einer Membran B, die Poren mit  
Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser  
5 der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs,  
jedoch kleiner sind als die Durchmesser der kolloidalen  
Substanzen, die in der Farbstofflösung als Verunreinigungen  
vorhanden sind, behandelt wird und daß die erhaltene Farb-  
stofflösung dann zur Herstellung einer Tinte mit Wasser  
10 und/oder einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel  
vermischt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Porendurchmesser der Membran A nahe bei dem Durchmesser  
15 der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs  
liegt.
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Porendurchmesser der Membran B nahe bei dem Durchmesser  
20 der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs  
liegt.
23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Farbstofflösung zuerst mit der Membran A und dann mit  
25 der Membran B behandelt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Farbstofflösung zuerst mit der Membran B und dann mit  
der Membran A behandelt wird.
- 30 25. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
es sich bei den Membranen A und B jeweils um eine Präzisi-  
onsfiltermembran, eine Ultrafiltermembran oder eine Membran  
für umgekehrte Osmose handelt.
- 35 26. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff ist.

- 1 27. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Lösungsmittel Wasser ist.
28. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 das Lösungsmittel ein gemischtes Lösungsmittel ist, das  
Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel  
enthält.
29. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 der Farbstoff in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% in dem  
Lösungsmittel gelöst wird.
30. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die behandelte Farbstofflösung 2 Gew.-% anorganische  
Substanzen, bezogen auf den pulverförmigen Farbstoff, ent-  
hält.
31. Verfahren zum Herstellen einer Tinte, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst  
20 wird, daß die erhaltene Farbstofflösung durch ein Filter,  
das Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als  
der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des  
Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die Durchmesser der  
kolloidalen Substanzen, die in der Farbstofflösung als  
25 Verunreinigungen vorhanden sind, filtriert wird und daß  
die erhaltene Farbstofflösung dann zur Herstellung einer  
Tinte mit Wasser und/oder einem wasserlöslichen organischen  
Lösungsmittel vermischt wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
30 das Filter einen mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis  
0,5  $\mu\text{m}$  hat.
33. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
35 das Filter eine Präzisionsfiltermembran, eine Ultrafilter-  
membran oder eine Membran für umgekehrte Osmose ist.


- 1 34. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff ist.
- 5 35. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Lösungsmittel Wasser ist.
- 10 36. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Lösungsmittel ein gemischtes Lösungsmittel ist, das  
Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel  
enthält.
37. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% in dem  
Lösungsmittel gelöst wird.
- 15 38. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß  
die filtrierte Farbstofflösung 1000 Teile oder weniger  
kolloidale Substanzen pro 1000.000 Teile des pulverförmigen  
Farbstoffs enthält.

7

**TIEDTKE - BÜHLING - KINNE - GRUPE**  
**PELLMANN - GRAMS - STRUIF**

3539727

-A-

Patentanwälte und  
Vertreter beim EPA   
Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
Dipl.-Chem. G. Bühling  
Dipl.-Ing. R. Kinne  
Dipl.-Ing. P. Grupe  
Dipl.-Ing. B. Pellmann  
Dipl.-Ing. K. Grams  
Dipl.-Chem. Dr. B. Struif

Bavariaring 4, Postfach 20:  
8000 München 2  
Tel.: 089 - 53 96 53  
Telex: 5-24 845 tipat  
Telecopier: 0 89 - 537377  
cable: Germaniapatent Mün.

8. November 1985  
DE 5288

Canon Kabushiki Kaisha  
Tokio / Japan

**Verfahren zum Reinigen einer Farbstoff-  
lösung und zum Herstellen einer Tinte**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen wäßriger Farbstofflösungen. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum Reinigen wäßriger Farbstofflösungen, durch das hochreine wasserlösliche Farbstoffe erhalten werden, die brauchbare Farbbestandteile für Aufzeichnungsflüssigkeiten (nachstehend als Tinten bezeichnet), die bei der Tintenstrahl-Aufzeichnung und in Schreibgeräten verwendet werden, sind.

Wasserlösliche Farbstoffe wie z.B. Direktfarbstoffe, Säurefarbstoffe, basische Farbstoffe und Reaktivfarbstoffe sind üblicherweise in ausgedehntem Maße zum Färben von beispielsweise Fasern und Geweben verwendet worden. Ferner werden diese Farbstoffe neuerdings in ausgedehntem Maße als Farbbestandteile für die Tintenstrahl-Aufzeichnung verwendet, bei der eine Tinte zur Bildung von Tintentröpfchen



- 1 durch verschiedene Ausstoßeinrichtungen ausgestoßen wird  
und die Tintentröpfchen in Übereinstimmung mit Bildsignalen  
auf ein Aufzeichnungsmaterial wie z.B. Papier auftreffen  
und daran anhaften gelassen werden. Des weiteren werden die  
5 wasserlöslichen Farbstoffe in ausgedehntem Maße als Farbbe-  
standteile für Tinten, die in Schreibgeräten wie z.B. Füll-  
federhaltern, Filzschreibern und Kugelschreibern verwendet  
werden, eingesetzt.
- 10 Als Farbbestandteile für Tinten, insbesondere für Tinten,  
die bei der Tintenstrahl-Aufzeichnung eingesetzt werden,  
werden im allgemeinen Farbstoffe verwendet, die zum Färben  
von Fasern hergestellt werden. Diese Farbstoffe enthalten  
große Mengen von Zusatzmitteln oder Verunreinigungen. Es  
15 ist infolgedessen bekannt, daß die Tinten verschiedene  
Probleme verursachen, wenn diese handelsüblichen Farbstoffe  
in Tinten für die Tintenstrahl-Aufzeichnung verwendet wer-  
den. Die größten Probleme sind die Verstopfung der den  
wichtigsten Teil der Tintenstrahl-Aufzeichnungsvorrichtung  
20 bildenden Tintenausstoßöffnung und im Fall des Tinten-  
strahl-Aufzeichnungsverfahrens, bei dem zum Ausstoßen der  
Tinte von Wärmeenergie Gebrauch gemacht wird, die Ablage-  
rung von Verunreinigungen auf dem Wärmeerzeugungskopf. Zur  
Vermeidung solcher Probleme ist bisher die Reinigung der in  
25 Tinten verwendeten Farbstoffe vorgeschlagen und durchge-  
führt worden; durch die Verwendung von Farbstoffen mit  
höherer Reinheit sind einige Verbesserungen erzielt worden  
und Probleme, die durch Tinten verursacht werden, vermin-  
dert worden. Es besteht jedoch noch die Erscheinung, daß  
30 Tinten, die unmittelbar nach ihrer Herstellung keinerlei  
Problem verursachen, in dem Fall, daß sie nach ihrer Liefe-  
rung durch die Tintenhersteller einige Monate oder Jahre  
gelagert werden, oft Probleme hervorrufen, die unmittelbar  
nach der Herstellung nicht vorausgesehen werden. Diese  
35 Probleme sind besonders im Fall des Tintenstrahl-Aufzeich-  
nungsverfahrens, bei dem zum Ausstoßen der Tinte von Wärme-  
energie Gebrauch gemacht wird, bemerkenswert.

1 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Farbstoff  
bereitzustellen, der dazu geeignet ist, eine Tinte herzu-  
stellen, die die vorstehend erwähnten Probleme der bekann-  
ten Tinten löst, während der Verwendung selbst bei einer  
5 hohen Farbstoffkonzentration und auch nach langer Lagerung  
keine Verstopfung z.B. an der Düse bzw. Ausstoßöffnung  
einer Tintenstrahl-Aufzeichnungsvorrichtung verursacht und  
auf dem Wärme erzeugungskopf einer Tintenstrahl-Aufzeich-  
nungsvorrichtung, bei der von Wärmeenergie Gebrauch gemacht  
10 wird, keine Ablagerung bildet und folglich eine hervor-  
ragende Haltbarkeit hat.

Die Erfinder haben ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt,  
um die vorstehend erwähnte Aufgabe zu lösen. Handelsübliche  
15 Farbstoffe enthalten verschiedene Verunreinigungen bzw.  
Beimischungen (beispielsweise verschiedene anorganische und  
organische Substanzen wie z.B. anorganische Salze, Disper-  
giermittel und Egalisiermittel), und die vorstehend erwähn-  
ten Probleme werden hauptsächlich durch diese Verunreini-  
20 gungen bzw. Beimischungen verursacht, weshalb die nachteil-  
igen Wirkungen der Verunreinigungen untersucht wurden. Als  
Ergebnis wurde festgestellt, daß das Vorhandensein von Fe,  
Si, P, mehrwertigen Metallionen, ihren Gegenionen (z.B. Ha-  
logenionen,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ ) und kolloidalen Substanzen, die  
25 diese Verbindungen enthalten, in der Tinte die wichtigste  
Ursache für die Verstopfung von Düsen und Ausstoßöff-  
nungen, für die Bildung von Niederschlägen während der  
Lagerung der Tinte und für die Ablagerung von Verunreini-  
30 gungen auf dem Wärme erzeugungskopf im Fall des Tinten-  
strahl-Aufzeichnungsverfahrens, bei dem von Wärmeenergie  
Gebrauch gemacht wird, ist und daß diese nachteiligen  
Substanzen durch Anwendung eines besonderen Verfahrens  
wirksam aus Farbstoffen, die für Tinten verwendet werden,  
entfernt werden können.

35 Eine Ausgestaltung der Erfindung besteht in einem Verfahren  
zum Reinigen einer Farbstofflösung, bei dem ein Farbstoff

1 in einem Lösungsmittel gelöst wird und die erhaltene Farbstofflösung dann mit einer Membran A, die Poren mit Durchmessern aufweist, die kleiner sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, und  
5 mit einer Membran B, die Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs, behandelt wird.

Eine andere Ausgestaltung der Erfindung besteht in einem  
10 Verfahren zum Reinigen einer Farbstofflösung, bei dem ein Farbstoff in einem Lösungsmittel gelöst wird und die erhaltene Farbstofflösung dann durch ein Filter, das Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des Farbstoffs,  
15 jedoch kleiner sind als die Durchmesser der kolloidalen Substanzen, die in der Farbstofflösung als Verunreinigungen vorhanden sind, filtriert wird.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung besteht in einem  
20 Verfahren zum Herstellen einer Tinte durch Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens zum Reinigen einer Farbstofflösung.

Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden  
25 nachstehend näher erläutert. Das Hauptmerkmal der Erfindung besteht darin, daß wasserlösliche Farbstoffe durch Verwendung (a) einer Membran, die Poren mit Durchmessern aufweist, die kleiner sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle eines in Form einer Lösung zu reinigenden Farbstoffs, und (b) einer Membran, die Poren  
30 mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle des erwähnten Farbstoffs, oder durch Verwendung eines Filters, das Poren mit Durchmessern aufweist, die größer sind als der  
35 Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle eines in Form einer Lösung zu reinigenden Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die Durchmesser der kolloidalen Substan-

1 zen, die in der Farbstofflösung als Verunreinigungen vor-  
handen sind, gereinigt werden. Die Farbstoffe, auf die das  
erfindungsgemäße Verfahren anwendbar ist, sind wasserlösli-  
che Farbstoffe, die üblicherweise hauptsächlich zum Färben  
5 verschiedener Fasern verwendet werden, beispielsweise  
Direktfarbstoffe, Säurefarbstoffe, basische Farbstoffe und  
Reaktivfarbstoffe. Als Farbstoffe, die in Tinten für die  
Tintenstrahl-Aufzeichnung vorzugsweise verwendet werden  
und Anforderungen wie z.B. Deutlichkeit, Wasserlöslichkeit,  
10 Haltbarkeit und Lichtbeständigkeit genügen, werden bei-  
spielsweise C.I. Direct Black 17, 19, 32, 51, 71, 108 und  
146; C.I. Direct Blue 6, 22, 25, 71, 86, 90, 106 und 199;  
C.I. Direct Red 1, 4, 17, 28 und 83; C.I. Direct Yellow 12,  
24, 26 und 98; C.I. Direct Orange 34, 39, 44, 46 und 60;  
15 C.I. Direct Violet 47 und 48; C.I. Direct Brown 109; C.I.  
Direct Green 59; C.I. Acid Black 2, 7, 24, 26, 31, 52, 63,  
112 und 118; C.I. Acid Blue 9, 22, 40, 59, 93, 102, 104,  
113, 117, 120, 167, 229 und 234; C.I. Acid Red 1, 6, 32,  
35, 37, 51, 52, 80, 85, 87, 92, 94, 115, 180, 256, 315 und  
20 317; C.I. Acid Yellow 11, 17, 23, 25, 29, 42, 61 und 71;  
C.I. Acid Orange 7 und 19; C.I. Acid Violet 49; C.I. Basic  
Black 2; C.I. Basic Blue 1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28 und  
29; C.I. Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 14 und 37; C.I. Basic  
Violet 7, 14 und 27 und C.I. Food Black 2 erwähnt. Im  
25 Rahmen der Erfindung werden vorzugsweise diese Farbstoffe  
verwendet, jedoch ist die Erfindung nicht auf solche Farb-  
stoffe eingeschränkt.

Im allgemeinen sind die vorstehend erwähnten wasserlösli-  
chen Farbstoffe leicht im Handel erhältlich. Diese handels-  
30 üblichen Produkte enthalten große Mengen von NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
und anderen anorganischen Salzen und enthalten ferner anor-  
ganische Substanzen wie z.B. Erdalkalimetallsalze und ver-  
schiedene Metallverbindungen sowie viele organische Sub-  
stanzen wie z.B. verschiedene oberflächenaktive Substanzen,  
35 Dispergiermittel und Egalisiermittel.

1 Da die vorstehend erwähnten Zusatzmittel, die in den übli-  
chen wasserlöslichen Farbstoffen enthalten sind, ebenfalls  
wasserlöslich sind, ist die Reinigung dieser Farbstoffe  
nicht sehr einfach. Wenn solche Farbstoffe jedoch durch  
5 Anwendung eines üblichen, bekannten Reinigungsverfahrens,  
z.B. durch Filtrieren, Aussalzen oder Ionenaustausch,  
sorgfältig gereinigt und in Tinten für die Tintenstrahl-  
Aufzeichnung verwendet werden, zeigen solche Tinten unmit-  
telbar nach ihrer Herstellung ausgezeichnete Betriebseigen-  
10 schaften, wie sie angestrebt werden. Wenn diese Tinten nach  
ihrer Herstellung einige Monate oder länger gelagert wer-  
den, verursachen sie jedoch Probleme, wie sie vorstehend  
erwähnt wurden. Diese Probleme, die durch Tinten verursacht  
werden, die nach ihrer Herstellung lange gelagert wurden,  
15 treten in vielen Fällen auf, nachdem sich die Tinten auf  
dem Markt ausgebreitet haben, und es ist sehr schwierig,  
die Tinten vom Markt zurückzubekommen. Die Erfinder haben  
ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um dieses schwer-  
wiegende Problem zu lösen. Als Ergebnis wurde festgestellt,  
20 daß

(1) die Probleme, die durch Tinten verursacht werden, die  
lange gelagert wurden, nicht dadurch beseitigt werden kön-  
nen, daß die Tinten z.B. einem üblichen Filtrationsver-  
fahren oder Ionenaustauschverfahren unterzogen werden,  
25

(2) die Hauptursache für die Probleme in kolloidalen  
Substanzen liegt, die in Tinten vorhanden sind und eine  
relativ gute Haltbarkeit zeigen, jedoch ihre Haltbarkeit  
30 verlieren, wenn die Tinten Veränderungen der Umgebung wie  
z.B. Temperaturänderungen, einer Konzentrationsänderung an  
der Ausstoßdüse oder einem Wärmeschock bzw. einem plötzli-  
chen Temperaturwechsel an dem Wärmeerzeugungskopf ausge-  
setzt werden, sowie in verschiedenen Anionen wie z.B. Halo-  
genionen,  $\text{SO}_4^{--}$  und  $\text{PO}_4^{---}$  liegt, die als Gegenionen ver-  
35 schiedener Metalle ebenfalls in den Tinten vorhanden sind,  
und

- 1 (3) diese Probleme dadurch vollständig gelöst werden können, daß die kolloidalen Substanzen und die Anionen vor  
oder während der Herstellung der Tinte in ausreichendem  
Maße mit einem Filter, das einen besonderen Porendurchmes-  
5 ser hat, oder mit zwei Arten permeabler Membranen, von  
denen jede einen anderen Porendurchmesser hat, entfernt  
werden.

Die permeablen Membranen, die im Rahmen der Erfindung ver-  
wendet werden, bestehen aus einer Membran A mit Porendurch-  
10 messern, die kleiner sind als der Durchmesser der Moleküle  
oder assoziierten Moleküle eines zu reinigenden Farbstoffs,  
jedoch größer sind als die Durchmesser anorganischer Ionen  
usw., und aus einer Membran B mit Porendurchmessern, die  
15 größer sind als der Durchmesser der Moleküle oder assozi-  
ierten Moleküle des Farbstoffs, jedoch kleiner sind als die  
Durchmesser hochmolekularer Substanzen und kolloidaler  
Substanzen. Die Durchmesser der Moleküle oder assoziierten  
Moleküle des Farbstoffs betragen im allgemeinen  $0,2 \mu\text{m}$  oder  
weniger, während die Durchmesser der kolloidalen Substanzen  
20 und der hochmolekularen Substanzen  $0,5 \mu\text{m}$  oder mehr betra-  
gen. Die Moleküldurchmesser von Farbstoffen sind jedoch in  
Abhängigkeit von der Art und dem Assoziationszustand dieser  
Farbstoffe verschieden, und die am besten geeigneten Mem-  
branen A und B werden infolgedessen experimentell ausge-  
25 wählt.

Das Filtrieren einer Farbstofflösung durch die Membran A  
kann aus der Lösung Metallionen und ihre Gegenionen entfer-  
nen; all diese Ionen haben Durchmesser, die kleiner sind  
30 als die Moleküldurchmesser des in der Lösung aufgelösten  
Farbstoffs. Die Behandlung der erhaltenen Farbstofflösung  
mit der Membran B kann hochmolekulare Substanzen [bei-  
spielsweise Substanzen mit mittlerem Molekulargewicht (z.B.  
Dispergiermittel und oberflächenaktive Substanzen) und  
35 andere Polymere] und kolloidale Substanzen entfernen; all  
diese Substanzen haben Durchmesser, die größer sind als die

1 Moleküldurchmesser  $r$  des Farbstoffs. Selbstverständlich kann  
dieselbe Wirkung erzielt werden, wenn das vorstehend be-  
schriebene Verfahren in umgekehrter Reihenfolge durchge-  
führt wird, d.h., wenn zuerst die Behandlung mit der Mem-  
5 bran B durchgeführt wird.

Farbstoffe wie z.B. Direktfarbstoffe neigen dazu, in ihrer  
konzentrierten Lösung eine Assoziation von Molekülen her-  
vorzurufen. Für solche Farbstoffe werden die Membranen A  
10 und B in derselben Weise wie vorstehend erwähnt entspre-  
chend dem Durchmesser der assoziierten Moleküle ausgewählt.  
Es ist auch möglich, daß bei der Behandlung mit der Membran  
A eine konzentrierte Farbstofflösung verwendet wird, um die  
Entfernung kleiner Moleküle wie z.B. von Ionen zu erleich-  
15 tern, und daß die Farbstofflösung bei der Behandlung mit  
der Membran B verdünnt wird, um die Abtrennung der Farb-  
stoffmoleküle von Substanzen mit mittlerem bis hohem Mole-  
kulargewicht und kolloidalen Substanzen zu erleichtern.

20 Das andere Filter, das im Rahmen der Erfindung verwendet  
wird, ist ein Filter mit Porendurchmessern, die größer sind  
als der Durchmesser der Moleküle oder assoziierten Moleküle  
eines zu reinigenden Farbstoffs, jedoch kleiner sind als  
die Durchmesser hochmolekularer Substanzen und kolloidaler  
25 Substanzen. Die Moleküldurchmesser von Farbstoffen sind im  
allgemeinen in Abhängigkeit von der Art dieser Farbstoffe  
verschieden. Infolgedessen wird vorzugsweise ein Filter  
verwendet, durch das Farbstoffe leicht hindurchgehen kön-  
nen, durch das der größere Teil kolloidaler Substanzen  
jedoch nicht hindurchgehen kann, nämlich ein Filter mit  
30 einem mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis 0,5  $\mu\text{m}$ . Die  
Auswahl des am besten geeigneten Filters kann experimentell  
durchgeführt werden.

35 Das Filtrieren durch ein Filter, dessen Porendurchmesser in  
dem vorstehend erwähnten Bereich liegt, kann aus einer  
Farbstofflösung hochmolekulare Substanzen [beispielsweise

1 Substanzen mit mittlerem Molekulargewicht (z.B. Dispergier-  
mittel und oberflächenaktive Substanzen) und andere Polyme-  
re] und kolloidale Substanzen entfernen; all diese Substan-  
zen haben Durchmesser, die größer sind als der Molekül-  
5 durchmesser des Farbstoffs.

Für Farbstoffe wie z.B. Direktfarbstoffe, die dazu neigen,  
in einer konzentrierten Lösung eine Assoziation von Mole-  
külen hervorzurufen, wird das vorstehend erwähnte Filter  
10 in derselben Weise wie vorstehend erwähnt entsprechend dem  
Durchmesser der assoziierten Moleküle ausgewählt.

Was die Membranen A und B und das Filter betrifft, die im  
Rahmen der Erfindung in der vorstehend beschriebenen Weise  
15 verwendet werden, so sind verschiedene Membranen, die ver-  
schiedene Porendurchmesser haben, mit den allgemeinen Be-  
zeichnungen Präzisionsfiltermembran, Ultrafiltermembran und  
Membran für umgekehrte Osmose leicht im Handel erhältlich.  
Diese Membranen können in eine Präzisionsfiltrationsvor-  
richtung, in eine Ultrafiltrationsvorrichtung oder in eine  
20 Vorrichtung für umgekehrte Osmose, die alle bekannt sind,  
eingebracht werden. Das Filter mit einem besonderen Poren-  
durchmesser und die Membranen A und B, die im Rahmen der  
Erfindung verwendet werden, können aus verschiedenen Fil-  
termembranen mit verschiedenem Porendurchmesser, beispiels-  
25 weise aus Dia Filter (geliefert durch Ulvac Service Corp.),  
Toyo Membrane Filter (geliefert durch Toyo Roshi K.K.),  
Fluoropore (geliefert durch Sumitomo Electric Industries,  
Ltd.), Filtermembranen der NTR-, NTU- und NTF-Reihe (gelie-  
fert durch Nitto Denko K.K.), Nuclepore UF Membrane (ge-  
30 liefert durch Nuclepore Corp.), Sartorius Membrane Filter  
(geliefert durch Sartorius Corp.) und Filtermembranen der  
DRS- und DUY-Reihe (geliefert durch DAICEL CHEMICAL  
INDUSTRIES, LTD.) ausgewählt werden.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Farbstoffen  
kann folgendermaßen durchgeführt werden: Ein zu reinigender



1 Farbstoff wird in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%  
und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% in Wasser oder in einem  
gemischten Lösungsmittel, das aus Wasser und einem wasser-  
löslichen organischen Lösungsmittel besteht, vorzugsweise  
5 in Wasser, gelöst; die erhaltene wäßrige Farbstofflösung  
wird unter Anwendung einer Filtrationsvorrichtung, bei-  
spielsweise einer Ultrafiltrationsvorrichtung, die mit der  
Membran A ausgestattet ist, behandelt, um Verunreinigungen  
mit Durchmessern, die kleiner sind als der Moleküldurchmes-  
10 ser des Farbstoffs, zu filtrieren und ein Konzentrat zu  
erhalten, das den Farbstoff und Verunreinigungen mit  
Durchmessern, die größer sind als der Moleküldurchmesser  
des Farbstoffs, enthält; das Konzentrat wird dann in der-  
selben Weise mit der Membran B behandelt, wobei durch die  
15 Membran B nur die Farbstoffmoleküle hindurchgehen gelassen  
werden und eine Farbstofflösung erhalten wird, die nicht  
nur von den Verunreinigungen mit Durchmessern, die kleiner  
sind als der Moleküldurchmesser des Farbstoffs, sondern  
auch von Molekülen und kolloidalen Substanzen mit Durchmes-  
20 sern, die größer sind als der Moleküldurchmesser des Farb-  
stoffs, frei ist. Durch derartige Behandlungen wird aus dem  
Farbstoff der größere Teil der Metallionen, ihrer Gegen-  
ionen, hochmolekularer Substanzen und stabiler kolloidaler  
Substanzen usw., die alle in dem Farbstoff vorhanden sind,  
25 entfernt, wodurch eine gewünschte gereinigte Farbstofflö-  
sung erhalten werden kann.

Bei dem vorstehend beschriebenen Reinigungsverfahren kann  
die Reihenfolge der Behandlung durch die Membran A und die  
30 Membran B unter Erzielung derselben Wirkung umgekehrt wer-  
den.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren können Verunrei-  
nigungen, die dieselbe Größe haben wie der Moleküldurch-  
messer des Farbstoffs, nicht entfernt werden. Da die Menge  
35 solcher Verunreinigungen jedoch außerordentlich gering ist,  
wird die Aufgabe der Erfindung in ausreichendem Maße ge-

1 löst. Wenn es erforderlich ist, selbst diese Verunreinigungen, die in einer Spurenmenge vorhanden sind, zu entfernen, kann vor oder nach dem vorstehend beschriebenen Reinigungsverfahren ein Verfahren wie z.B. ein Aussalzen, eine  
5 fraktionierte Fällung mit einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, ein Ionenaustausch, ein Einwirkenlassen von Luft, ein Weichmachen bzw. Enthärten mit Kalk oder eine Elektrolyse angewandt werden. Wenn der zu reinigende Farbstoff dazu neigt, eine Assoziation hervorzurufen, können  
10 die in dem Farbstoff vorhandenen Verunreinigungen, die etwa dasselbe Molekulargewicht haben wie der Farbstoff, alternativ dadurch entfernt werden, daß eine konzentrierte Lösung des Farbstoffs hergestellt wird, in der sich die Farbstoffmoleküle in einem Assoziationszustand befinden, und diese  
15 konzentrierte Lösung den vorstehend beschriebenen Membranbehandlungen unterzogen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Farbstoffen kann auch folgendermaßen durchgeführt werden: Ein zu reinigender Farbstoff wird in einer Konzentration von 0,1 bis 10  
20 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% in Wasser oder in einem gemischten Lösungsmittel, das Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthält, vorzugsweise in Wasser, gelöst, und die erhaltene wäßrige Farbstofflösung wird unter Anwendung einer Vorrichtung, beispielsweise  
25 einer Präzisionsfiltrationsvorrichtung, die mit dem vorstehend erwähnten Filter ausgestattet ist, behandelt, um eine Farbstofflösung zu erhalten, die von Molekülen und kolloidalen Substanzen mit Durchmessern, die größer sind als der Moleküldurchmesser des Farbstoffs, frei ist. Durch eine  
30 derartige Behandlung wird aus dem Farbstoff der größere Teil hochmolekularer Substanzen und stabiler kolloidaler Substanzen usw., die alle in dem Farbstoff vorhanden sind, entfernt, wodurch eine gewünschte gereinigte Farbstofflösung erhalten werden kann.

- 1 Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren können Verunrei-  
nigungen mit Durchmessern, die kleiner sind als der Mole-  
küldurchmesser des Farbstoffs, nicht entfernt werden. Da  
die Menge solcher Verunreinigungen jedoch außerordentlich  
5 gering ist, wird die Aufgabe der Erfindung in ausreichendem  
Maße gelöst. Wenn es erforderlich ist, selbst diese Verun-  
reinigungen, die in einer Spurenmenge vorhanden sind, zu  
entfernen, kann vor oder nach dem vorstehend beschriebenen  
Reinigungsverfahren ein Verfahren wie z.B. ein Aussalzen,  
10 eine fraktionierte Fällung mit einem wasserlöslichen orga-  
nischen Lösungsmittel, ein Ionenaustausch, ein Einwirken-  
lassen von Luft, ein Weichmachen bzw. Enthärten mit Kalk  
oder eine Elektrolyse angewandt werden.
- 15 Aus der auf diese Weise erhaltenen gereinigten wäßrigen  
Farbstofflösung kann unmittelbar oder nach Zugabe notwen-  
diger Zusatzmittel wie z.B. eines wasserlöslichen organi-  
schen Lösungsmittels zu der Farbstofflösung eine Tinte  
hergestellt werden, oder es kann daraus ein Pulver herge-  
20 stellt werden, indem das in der Lösung enthaltene Wasser  
entfernt wird. Die Menge der in der gereinigten wäßrigen  
Farbstofflösung oder in dem gereinigten Pulver zurückge-  
bliebenen Verunreinigungen kann leicht z.B. durch Anwendung  
der Ionenchromatografie, der Atomabsorptionsspektrometrie  
25 oder der Plasmaemissions-Spektralanalyse mit induktiver  
Kopplung ermittelt werden. Es wird bevorzugt, daß die Kon-  
zentration der Verunreinigungen in dem durch das erfin-  
dungsgemäße Verfahren gereinigten Farbstoff etwa 1 % oder  
weniger (Halogenionen), 0,5 % oder weniger ( $\text{SO}_4^{--}$ ), etwa  
30 200 ppm (ppm = Teile pro 1000.000 Teile) oder weniger  
(jeweils Fe, Mg und P), 250 ppm oder weniger (Si), etwa 2  
Gew.-% oder weniger (gesamte anorganische Substanzen)  
und/oder etwa 1000 ppm (gesamte kolloidale Substanzen ein-  
schließlich dieser Metallverbindungen), jeweils auf den  
35 pulverförmigen Farbstoff bezogen, beträgt. Aus einem gerei-  
nigten Farbstoff, der Verunreinigungen in einer die vorste-  
hend angegebenen Grenzwerte nicht überschreitenden Konzen-

1 tration enthält, kann eine Tinte hergestellt werden, die  
besonders für die Verwendung in dem Tintenstrahl-Aufzeich-  
nungsverfahren, bei dem von Wärmeenergie Gebrauch gemacht  
wird, vorteilhaft ist. Die Verwendung einer solchen Tinte  
5 führt selbst dann nicht zu den vorstehend erwähnten Schwierigkeiten und Problemen, wenn die Tinte nach ihrer Herstellung lange gelagert worden ist.

Nachstehend wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert.  
10 Unter "Teilen" und "%" sind nachstehend "Gew.-Teile" bzw. "Gew.-%" zu verstehen.

#### Beispiel 1A (Farbstoffreinigung)

15 10 g C.I. Direct Blue 199 (handelsübliches Produkt) wurden in 490 ml Wasser gelöst. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde unter Anwendung einer Ultrafiltrationsvorrichtung, die mit einem Membranfilter (mittlerer Porendurchmesser: 0,01  $\mu\text{m}$ ; hergestellt durch Sartorius Corp.) als Membran A ausgestattet war, behandelt. Für jeweils 250 ml der durch das Filter  
20 hindurchgedrungenen wäßrigen Lösung wurde zu der Ausgangslösung dasselbe Volumen reinen Wassers hinzugegeben. Dieses Verfahren wurde 8mal wiederholt, wodurch ein Konzentrat, das den Farbstoff und Teilchen, die größer waren als der Farbstoff, enthielt, (Rückstandslösung) erhalten wurde.  
25 Danach wurde als Membran B in die vorstehend erwähnte Vorrichtung ein Membranfilter (mittlerer Porendurchmesser: 0,2  $\mu\text{m}$ ; hergestellt durch Sartorius Corp.) eingesetzt, und das vorstehend erwähnte Konzentrat wurde durch dieses Filter hindurchdringen gelassen, um eine hindurchgedrungene  
30 Lösung zu erhalten, die nur den Farbstoff enthielt. Die hindurchgedrungene Lösung wurde zur Bestimmung der Konzentration der Verunreinigungen der Ionenchromatografie und der Plasmaemissions-Spektralanalyse mit induktiver Kopplung unterzogen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten.  
35 (Die Zahlen beziehen sich auf den Farbstoff.)

	Cl (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)
1 Vor der Reinigung	18	11	318	205
Nach der Reinigung	0,34	0,22	102	56

#### 5 Beispiel 2A (Farbstoffreinigung)

In derselben Weise wie in Beispiel 1A (Farbstoffreinigung), außer daß als Membran A eine Ultrafiltermembran (Fraktionierungs-Molekulargewicht: 5000; hergestellt durch DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) und als Membran B eine Ultrafiltermembran (Fraktionierungs-Molekulargewicht: 40.000; hergestellt durch DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) verwendet wurde, wurde C.I. Food Black 2 (handelsübliches Produkt) gereinigt. Die hindurchgedrungene Lösung wurde denselben  
 10 Analysen wie in Beispiel 1A (Farbstoffreinigung) unterzogen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten. (Die Zahlen beziehen sich auf den Farbstoff.)  
 15

	Cl (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)
20 Vor der Reinigung	13	~ 0	292	142
Nach der Reinigung	0,27	~ 0	61	32

#### Beispiel 3A (Farbstoffreinigung)

25 550 ml einer wäßrigen Lösung, die 2 % C.I. Acid Red 35 (handelsübliches Produkt) enthielt, wurden unter Anwendung einer Ultrafiltrationsvorrichtung, die mit einer Ultrafiltermembran (Fraktionierungs-Molekulargewicht: 20.000; hergestellt durch Nuclepore Corp.) als Membran B ausgestattet war, behandelt, wodurch 500 ml einer hindurchgedrungenen  
 30 Lösung, die den Farbstoff und Teilchen, die kleiner waren als der Farbstoff, enthielt, erhalten wurden. In der vorstehend erwähnten Vorrichtung wurde danach als Membran A eine Ultrafiltermembran (Fraktionierungs-Molekulargewicht: 5000; hergestellt durch Nuclepore Corp.) bereitgestellt,  
 35 und die hindurchgedrungene Lösung wurde unter Anwendung dieser Vorrichtung behandelt. Für jeweils 250 ml der durch

1 die Membran A hindurchgedrungenen Lösung wurde zu der Ausgangslösung dasselbe Volumen reinen Wassers hinzugegeben. Dieses Verfahren wurde 10mal wiederholt, wodurch ein Konzentrat, das nur den Farbstoff enthielt, (Rückstandslösung) erhalten wurde. Das Konzentrat wurde denselben Analysen wie in Beispiel 1A (Farbstoffreinigung) unterzogen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten. (Die Zahlen beziehen sich auf den Farbstoff.)

	Cl (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)
10 Vor der Reinigung	21	13	362	210
Nach der Reinigung	0,42	0,33	65	58

#### Beispiel 4A (Farbstoffreinigung)

15 C.I. Acid Yellow 23 (handelsübliches Produkt) wurde in derselben Weise wie in Beispiel 3A gereinigt und denselben Analysen wie in Beispiel 1A (Farbstoffreinigung) unterzogen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten. (Die Zahlen beziehen sich auf den Farbstoff.)

	Cl (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)
20 Vor der Reinigung	11	4	525	360
Nach der Reinigung	0,51	0,16	77	42

#### 25 Beispiel 1A' (Tintenbewertung)

Unter Verwendung des in Beispiel 1A (Farbstoffreinigung) erhaltenen gereinigten Farbstoffs wurde eine Tinte für die Tintenstrahl-Aufzeichnung hergestellt, die die folgende Zusammensetzung hatte:

Farbstoff	2 Teile
Diethylenglykol	40 Teile
Wasser	60 Teile

1 Diese Tinte wurde unter Anwendung einer Aufzeichnungsvor-  
richtung mit einem Tröpfchenabruf-Mehrfach-Aufzeichnungs-  
kopf (Durchmesser der Ausstoßöffnung: 35  $\mu\text{m}$ ; Widerstand des  
wärmeerzeugenden Widerstandselements: 150  $\Omega$ ; Steuerspan-  
5 nung: 30 V; Frequenz: 2 kHz), bei dem der in dem Aufzeich-  
nungskopf aufbewahrten Tinte Wärmeenergie zugeführt wurde,  
um Tintentröpfchen für die Durchführung der Aufzeichnung zu  
erzeugen, den folgenden Bewertungsprüfungen (T1) bis (T5)  
unterzogen. Die Tinte lieferte bei allen Prüfungen gute  
10 Ergebnisse.

(T1): Haltbarkeit bei langer Lagerung: Die Tinte wurde in  
einen Beutel aus Kunststoffolie eingeschlossen bzw. eingese-  
gelt und gesondert 6 Monate lang bei -30 °C bzw. 60 °C  
15 gelagert. Es trat keine unlösliche Substanz auf, und ferner  
wurde keine Veränderung der Eigenschaften und der Farbe der  
Tinte beobachtet.

(T2) Haltbarkeit beim Ausstoßen: Die Tinte wurde kontinu-  
20 ierlich 24 h lang gesondert in einer Atmosphäre mit Raum-  
temperatur, mit 5 °C bzw. mit 40 °C ausgestoßen. Unter  
allen Bedingungen konnte eine beständig stabile Aufzeich-  
nung mit hoher Qualität durchgeführt werden.

(T3) Ansprechverhalten beim Ausstoßen: Es wurden zwei Fäl-  
25 le, nämlich ein Ausstoßen mit Unterbrechungen von 2 s und  
ein Ausstoßen nach 2monatigem Stehenlassen, geprüft. In  
keinem Fall trat an der Spitze der Öffnung eine Verstopfung  
auf, und in beiden Fällen wurde eine stabile und gleichmä-  
30 ßige Aufzeichnung erhalten.

(T4) Qualität der aufgezeichneten Bilder: Unter Verwendung  
der Tinte wurde auf den in Tabelle 1A aufgeführten Auf-  
zeichnungsmaterialien eine Aufzeichnung durchgeführt. Jedes  
35 aufgezeichnete Bild hatte eine hohe Dichte und war deut-  
lich. Als jedes Bild 6 Monate lang einer Innenbeleuchtung

1 ausgesetzt wurde, betrug die Verminderung der Dichte der  
Bilder 1 % oder weniger.

(T5) Fixiereigenschaften auf verschiedenen Aufzeichnungsmaterialien: Unter Verwendung der Tinte wurde auf den Aufzeichnungsmaterialien von Tabelle 1A ein Drucken durchgeführt. Nach 15 s wurde der bedruckte Bereich auf jedem Aufzeichnungsmaterial mit den Fingern gerieben, und es wurde beobachtet, ob Bildfehler aufgetreten waren oder ob die Bilder verlaufen waren. In keinem Fall wurde ein Auftreten von Bildfehlern oder ein Verlaufen der Bilder beobachtet, und die Fixierung war in allen Fällen ausgezeichnet.

#### Beispiele 2A' bis 4A' (Tintenbewertung)

15 Unter Verwendung der in den Beispielen 2A bis 4A (Farbstoffreinigung) erhaltenen gereinigten Farbstoffe wurden durch das erfindungsgemäße Verfahren in derselben Weise wie in Beispiel 1A' (Tintenbewertung) Tinten hergestellt. Jede Tinte wurde denselben Bewertungsprüfungen (T1) bis  
20 (T5) wie in Beispiel 1A' (Tintenbewertung) unterzogen. Alle Tinten zeigten dieselben hervorragenden Ergebnisse wie in Beispiel 1A' (Tintenbewertung).

#### 25 Beispiel 5A' (Tintenbewertung)

Die in den Beispielen 1A' bis 4A' (Tintenbewertung) erhaltene gelbe Tinte, purpurrote Tinte, cyanblaue Tinte bzw. schwarze Tinte wurde unter Anwendung einer Aufzeichnungsvorrichtung mit einem Tröpfchenabruf-Aufzeichnungskopf  
30 (Durchmesser der Ausstoßöffnung: 50 µm; Steuerspannung für den piezoelektrischen Schwingungserreger bzw. Vibrator: 60 V; Frequenz: 4 kHz), bei dem jede Tinte durch den piezoelektrischen Schwingungserreger bzw. Vibrator ausgestoßen wurde, denselben Bewertungsprüfungen (T1) bis (T5) wie in  
35 Beispiel 1A' (Tintenbewertung) unterzogen. Alle Tinten zeigten hervorragende Ergebnisse.



1 Beispiel 6A' (Tintenbewertung)

Unter Verwendung der in den Beispielen 1A' bis 4A' (Tintenbewertung) erhaltenen gelben Tinte, purpurroten Tinte, cyanblauen Tinte bzw. schwarzen Tinte und unter Anwendung derselben Tintenstrahl-Aufzeichnungsvorrichtung wie in Beispiel 1A' (Tintenbewertung) wurde eine Vollfarben-Fotografie hergestellt. In dem erhaltenen Bild war jede Farbe sehr deutlich, und die Farbwiedergabe war gut.

10 Beispiel 7A' (Tintenbewertung)

Jede der in den Beispielen 1A' bis 4A' (Tintenbewertung) hergestellten verschiedenfarbigen Tinten wurde in einen Filzschreiber eingefüllt. Jeder Filzschreiber wurde 10 Tage lang ohne seine Kappe liegengelassen. Dann wurde unter Anwendung dieser Filzschreiber eine Aufzeichnung auf Papier durchgeführt. Es trat kein Aussetzen der Tintenzufuhr ein, und die Aufzeichnung war gleichmäßig.

20 Vergleichsbeispiel A' (Tintenbewertung)

Zum Vergleich dienende Tinten wurden unter Verwendung der ungereinigten Farbstoffe der Beispiele 1A bis 4A (Farbstoffreinigung) in derselben Weise wie in den Beispielen 1A' bis 4A' (Tintenbewertung) hergestellt.

Diese Tinten wurden denselben Bewertungsprüfungen (T1) bis (T5) wie in Beispiel 1A' (Tintenbewertung) unterzogen. Jede Tinte zeigte, wenn sie gelagert wurde, innerhalb eines Monats eine Ausfällung unlöslicher Substanzen. Bei der Prüfung (T2) war oft zu beobachten, daß die Tinte nicht ausgestoßen wurde, und zu diesem Zeitpunkt mußte die Steuerspannung erhöht werden. Bei der Betrachtung der Oberfläche des Wärmeerzeugungskopfes mit einem Mikroskop war ein Anhaften brauner Ablagerungen zu sehen.

- 1 Bei der Prüfung (T3) trat an der Ausstoßöffnung nach  
1monatigem Stehenlassen eine Verstopfung ein, und das  
Ausstoßen der Tinte war unstabil.

5 Beispiele 1B bis 7B (Farbstoffreinigung)

Wäßrige Lösungen, die jeweils 2 % eines der in Tabelle 1B  
gezeigten handelsüblichen Farbstoffe enthielten, wurden  
durch ein Druckfilter, das eines der in Tabelle 1B gezeig-  
ten Mikrofilter enthielt, filtriert. Jede Ausgangslösung  
10 und jedes Filtrat wurde zur Messung des Eisen- und des  
Siliciumgehalts der Plasmaemissions-Spektralanalyse mit  
induktiver Kopplung unterzogen, wobei die in Tabelle 1B  
gezeigten Ergebnisse erhalten wurden.

15 Beispiel 1B' (Tintenbewertung)

Unter Verwendung des in Beispiel 1B (Farbstoffreinigung)  
erhaltenen gereinigten Farbstoffs wurde eine Tinte für die  
Tintenstrahl-Aufzeichnung hergestellt, die die folgende  
20 Zusammensetzung hatte:

	Farbstoff	2 Teile
	Diethylenglykol	46 Teile
25	Wasser	60 Teile

Diese Tinte wurde denselben Bewertungsprüfungen (T1) bis  
(T5) wie in Beispiel 1A' (Tintenbewertung) unterzogen.  
Die Ergebnisse waren bei allen Prüfungen gut. Bei den  
Prüfungen (T4) und (T5) wurden die Aufzeichnungsmaterialien  
30 von Tabelle 1A verwendet.

Beispiele 2B' bis 7B' (Tintenbewertung)

35 Unter Verwendung der in den Beispielen 2B bis 7B (Farb-  
stoffreinigung) erhaltenen gereinigten Farbstoffe wurden  
durch das erfindungsgemäße Verfahren in derselben Weise

1 wie in Beispiel 1B' (Tintenbewertung) Tinten hergestellt.  
Jede Tinte wurde denselben Bewertungsprüfungen (T1) bis  
(T5) wie in Beispiel 1B' (Tintenbewertung) unterzogen.  
Alle Tinten zeigten dieselben hervorragenden Ergebnisse  
5 wie in Beispiel 1B' (Tintenbewertung).

#### Beispiel 8B' (Tintenbewertung)

Die aus den Tinten der Beispiele 1B' bis 7B' (Tintenbewer-  
10 tung) ausgewählte gelbe Tinte, purpurrote Tinte, cyanblaue  
Tinte und schwarze Tinte wurde unter Anwendung einer Auf-  
zeichnungsvorrichtung mit einem Tröpfchenabruf-Aufzeich-  
nungskopf (Durchmesser der Ausstoßöffnung: 50 µm; Steuer-  
spannung für den piezoelektrischen Schwingungserreger  
15 bzw. Vibrator: 60 V; Frequenz: 4 kHz), bei dem jede Tinte  
durch den piezoelektrischen Schwingungserreger bzw. Vibra-  
tor ausgestoßen wurde, denselben Bewertungsprüfungen (T1)  
bis (T5) wie in Beispiel 1B' (Tintenbewertung) unterzo-  
gen. Alle Tinten zeigten hervorragende Ergebnisse.

#### 20 Beispiel 9B' (Tintenbewertung)

Unter Verwendung der aus den Tinten der Beispiele 1B' bis  
7B' (Tintenbewertung) ausgewählten gelben Tinte, purpurro-  
25 ten Tinte, cyanblauen Tinte bzw. schwarzen Tinte und unter  
Anwendung derselben Tintenstrahl-Aufzeichnungsvorrichtung  
wie in Beispiel 1B' (Tintenbewertung) wurde eine Vollfar-  
ben-Fotografie hergestellt. In dem erhaltenen Bild war jede  
Farbe sehr deutlich, und die Farbwiedergabe war gut.

#### 30 Beispiel 10B' (Tintenbewertung)

Jede der in den Beispielen 1B' bis 7B' (Tintenbewertung)  
hergestellten verschiedenfarbigen Tinten wurde in einen  
Filzschreiber eingefüllt. Jeder Filzschreiber wurde 10 Tage  
35 lang ohne seine Kappe liegengelassen. Dann wurde unter  
Anwendung dieser Filzschreiber eine Aufzeichnung auf Papier

- 1 durchgeführt. Es trat kein Aussetzen der Tintenzufuhr ein, und die Aufzeichnung war gleichmäßig.

### Vergleichsbeispiel B' (Tintenbewertung)

- 5 Zum Vergleich dienende Tinten wurden unter Verwendung der ungereinigten Farbstoffe der Beispiele 1B bis 7B (Farbstoffreinigung) in derselben Weise wie in den Beispielen 1B' bis 7B' (Tintenbewertung) hergestellt.
- 10 Diese Tinten wurden denselben Bewertungsprüfungen (T1) bis (T5) wie in Beispiel 1B' (Tintenbewertung) unterzogen. Jede Tinte zeigte, wenn sie gelagert wurde, innerhalb eines Monats eine Ausfällung unlöslicher Substanzen. Bei der
- 15 Prüfung (T2) war oft zu beobachten, daß die Tinte nicht ausgestoßen wurde, und zu diesem Zeitpunkt mußte die Steuerspannung erhöht werden. Bei der Betrachtung der Oberfläche des Wärmeerzeugungskopfes mit einem Mikroskop war ein Anhaften brauner Ablagerungen zu sehen.
- 20 Bei der Prüfung (T3) trat an der Ausstoßöffnung nach 1monatigem Stehenlassen eine Verstopfung ein, und das Ausstoßen der Tinte war unstabil.

Tabelle 1A

25

Aufzeichnungsmaterial (Markenname)	Einstufung	Hersteller
30 Ginkan	Papier hoher Qualität	Sanyo-kokusaku Pulp Co., Ltd.
Seven Star	Papier hoher Qualität	HOKUETSU PAPER PAPER MILLS, LTD.
Hakubotan	Papier mittlerer Qualität	Honshu Paper Co., Ltd.
35 Toyo Roshi No. 4	Ungeleimtes Papier	Toyo Roshi K.K.

Tabelle 1B

Beispiel Nr.	Handelsüblicher Farbstoff (C.I. ...)	Mikrofilter		Analysenwert (ppm, auf den Farb- stoff bezogen)			
		Mittlerer Porendurch- messer ( $\mu$ m)	Hersteller	Ausgangs- lösung		Hindurch- gedrungene Lösung	
				Fe	Si	Fe	Si
1B	Acid Yellow 23	0,01	Sartorius Corp.	525	360	81	52
2B	Direct yellow 86	0,1	Sumitomo Electric Industries, Ltd.	720	275	120	86
3B	Acid red 35	0,05	Sartorius Corp.	362	210	75	71
4B	Direct Blue 86	0,2	Spectra	416	191	115	57
5B	Direct Blue 199	0,5	Spectra	318	205	122	68
6B	Feed Black 2	0,1	Sumitomo Electric Industries, Ltd.	292	142	68	37
7B	Direct Black 19	0,3	Sumitomo Electric Industries, Ltd.	660	316	136	82

